

10/53388 & 89

Rec'd T/PTO 05 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041897 A1

(51) 国際特許分類?: C08G 18/48, C08L 75/08, C08K 5/3492, 5/521 // (C08G 18/48, 101:00) (74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014046

(22) 国際出願日: 2003年11月4日 (04.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-322851 2002年11月6日 (06.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大八化学工業株式会社 (DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町 1丁目 8番 13号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 徳安範昭 (TOKUYASU,Noriaki) [JP/JP]; 〒477-0032 愛知県東海市 加木屋町小家ノ脇 5-4 2 O Aichi (JP). 濱田利也 (HAMADA,Toshiya) [JP/JP]; 〒475-0833 愛知県半田市 花園町 6-1 6-3 Aichi (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FLAME-RETARDANT FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物

WO 2004/041897 A1

(57) Abstract: A composition for flame-retardant flexible polyurethane foams which comprises: (A) 100 parts by weight of a polyol ingredient comprising a polyether polyol having two or more hydroxy groups and having a number-average molecular weight of 2,000 to 5,000; (B) 3 to 50 parts by weight of a melamine flame retardant having an average particle diameter of 30 to 60 µm; (C) 5 to 35 parts by weight of an addition-type phosphorus compound flame retardant; (D) 0.01 to 2 parts by weight of a catalyst; (E) 0.1 to 10 parts by weight of a blowing agent; (F) 0.1 to 3 parts by weight of a silicone foam stabilizer; and (G) a polyisocyanate ingredient contained in such an amount as to result in an isocyanate index of 90 to 120. The composition, even when a general-purpose polyol is used, can give a polyurethane foam having satisfactory flame retardancy.

(57) 要約: 本発明は、(A)2個以上の水酸基を有する数平均分子量2000~5000のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分100重量部、(B)平均粒子径30~60µmのメラミン系難燃剤3~50重量部、(C)添加型リン含有難燃剤5~35重量部、(D)触媒0.01~2重量部、(E)発泡剤0.1~10重量部、(F)シリコーン整泡剤0.1~3重量部、及び(G)イソシアネートインデックスが90~120となる量のポリイソシアネート成分を含有する難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物を提供するものである。 本発明の組成物によれば、汎用されているポリオールを用いる場合であっても、良好な難燃性を有するポリウレタン発泡体を得ることができる。

明細書

難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物

技術分野

本発明は、難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物及び該組成物により形成さ

5 れた難燃性軟質ポリウレタン発泡体に関する。

背景技術

熱硬化性樹脂として代表的なポリウレタン樹脂は、比較的安価で成形が容易であり、その発泡体は、自動車部品をはじめとして、生活用品全般にわたって広く使用されている。しかしながら、ポリウレタン樹脂は可燃性であり、いったん着火すると制御不能の燃焼を生じる。このため、今日ではポリウレタン樹脂が利用される分野の一部では、法律でポリウレタン樹脂製品の難燃化が義務付けられている。例えば、自動車内装部品の分野では米国のF M V S S 3 0 2、建築材料の分野では日本のJ I S A 1 3 2 1、家具に関する分野では米国のC A L 1 1 7、英国のB S 5 8 5 2等の難燃規制が設けられている。

15 これら規制により定められた基準をクリアするために、軟質ポリウレタンフォームに含リン有機難燃剤を配合する方法、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等の無機難燃剤を配合する方法等が広く用いられている。これらの方法のうちで、含リン有機難燃剤を難燃剤として使用する方法では、ポリウレタン発泡体の燃焼時の溶融滴下物が多く、難燃規制により定められた基準を満足することは困難である。また、無機難燃剤を難燃剤として使用する方法では、多量に使用しなければ十分な難燃性を付与できないため、原料系の粘度が著しく上昇しやすくなり、またポリウレタン発泡体の機械的物性の低下が起きやすい。

そこで、別の方法としてメラミン系難燃剤を使用することが提案されている。これらの方法では、メラミン系難燃剤は、単独ではポリウレタンフォームに充分な難燃性を付与するのは困難であり、通常、他の難燃剤と併用されている。例えば、特開2001-200028号公報に記載されたポリウレタンフォームでは、メラミン樹脂と含リン有機難燃剤を併用しているが、多量のメラミン樹脂を用いることを必須としているため、得られるポリウレタン発泡体の物性が損なわれてしまう。また、メラミン樹脂は高価であり、多量に用いる場合にはポリウレタン

フォームの用途が限定されてしまう。

また、特開平2-202948号公報に記載された方法では、難燃剤としてメラミンを用いているが、BS5852に規定された規格をクリアーする組成物としては、具体的には、尿素やスチレンを分散又は重合させた、高価な変性ポリオールを用いた例が開示されているだけである。

発明の開示

本発明の主な目的は、メラミン系難燃剤を用いたポリウレタン発泡体用組成物であって、特殊な変性ポリオールを用いることなく、汎用されているポリオールを使用した場合であっても、充分な難燃性を付与できる、新規な難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物を提供することである。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、特定の平均粒子径のメラミン系難燃剤と添加型のリン含有難燃剤とを特定の割合で組み合わせると、汎用ポリエーテルポリオールをポリオールとして用いた場合であっても、例えば、BS5852に規定された規格をクリアーできる、優れた難燃性を示す成形体を得ることできることを見出した。さらに、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いると、成形体はより優れた難燃性を示すことが見出された。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

即ち、本発明は、下記のポリウレタン発泡体用組成物及び該組成物により形成された発泡体を提供するものである。

20 1.

- (A) 2個以上の水酸基を有する数平均分子量2000～5000のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分100重量部、
- (B) 平均粒子径30～60μmのメラミン系難燃剤3～50重量部、
- (C) 添加型リン含有難燃剤5～35重量部、
- 25 (D) 触媒0.01～2重量部、
- (E) 発泡剤0.1～10重量部、
- (F) シリコーン整泡剤0.1～3重量部、並びに
- (G) イソシアネートインデックスが90～120となる量のポリイソシアネート成分

を含有する難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物。

2. ポリオール成分中のポリエーテルポリオール量が全ポリオール成分量を基準として70重量%以上である、上記項1に記載の組成物。
3. メラミン系難燃剤が、メラミン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、メラミン樹脂及び塩素化メラミンからなる群から選択される少なくとも1種である、上記項1に記載の組成物。
5. シリコーン整泡剤の表面張力が25℃で20.5～22mN/mであり、該シリコーン整泡剤の珪素原子含有量が4.7重量%以下である上記項1に記載の組成物。
10. 5. 添加型リン含有難燃剤の分子量が350～600である上記項1に記載の組成物。
15. 6. 上記項1に記載の組成物により形成された、嵩密度が25～50kg/m³である難燃性軟質ポリウレタン発泡体。

15 1. ポリウレタン発泡体用組成物

以下、本発明の難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物に配合される各成分について説明する。

(A) ポリオール成分

ポリオール成分としては、数平均分子量が2000～5000程度のポリエーテルポリオールを用いることが必要である。このようなポリエーテルポリオールは一般に汎用ポリオールと呼ばれており、安価で入手可能である。本発明の組成物では、特定の粒径のメラミン系難燃剤と添加型リン含有難燃剤を組み合わせることにより、安価な汎用ポリオールを用いる場合であっても優れた難燃性を有する成形体を得ることができる。

25. ポリエーテルポリオールは、数平均分子量が2000～5000程度、好ましくは3000～4000程度であって、水酸基を2個以上、好ましくは2～4個有するものであればよい。このようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、多官能ポリオール、アミン化合物などに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドをランダムまたはブロック状に付加させて得ら

れる水酸基価 25~70 mg KOH/g 程度のポリエーテルポリオール等が挙げられる。使用できる多官能ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類；ペンタエリスリトール、ソルビトル、ショ糖等のポリオール類等を例示できる。アミン化合物としては、アンモニア、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アミノエチルピペラジン、アニリン、ジアミノトルエン、ジフェニルメタン 4, 4'-ジアミン等を例示できる。

特に、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドをランダムまたはブロック状に付加させて得られるポリエーテルポリオールが好ましい。

これらポリエーテルポリオールは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物では、ポリオール成分としては、前記した、数平均分子量が 2000~5000 程度のポリエーテルポリオールを用いることが必要であるが、これに加えて他のポリオールを用いてもよい。他のポリオールとしては、軟質ポリウレタン発泡体の製造に使用されている公知のポリオール成分、例えばポリエステルポリオール、フェノールベースポリオール等を用いることができる。

ポリエステルポリオールは、多官能カルボン酸と多官能ヒドロキシ化合物との重縮合によって得られる、末端に水酸基を有する化合物である。ポリエステルポリオールとしては、好ましくは数平均分子量が 500~10000 程度、より好ましくは数平均分子量が 1000~5000 程度のものを用いることができる。多官能カルボン酸としては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸等を用いることができる。また、多官能ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール等を用いることができる。更に、ポリエステルポリオールとして、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステルの開環重合によって得られ

るラクトン系ポリエステルポリオール等も用いることができる。

フェノールベースポリオールとしては、フェノールとホルムアルデヒドとを反応させて得られるノボラック樹脂またはレゾール樹脂に、アルキレンオキシド類を反応させて得られるポリオール等が挙げられる。フェノールベースポリオール

5 としては、好ましくは数平均分子量が1000～3000程度、より好ましくは数平均分子量が1500～2500程度のものを用いることができる。

前記ポリエーテルポリオール以外のポリオール成分は、形成されるポリウレタン発泡体に対して要求される特性に応じて、1種単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10 上記した数平均分子量が2000～5000程度のポリエーテルポリオールは、必要に応じて添加される他のポリオールとの合計量、即ち、全ポリオール成分量を基準として70重量%程度以上用いることが好ましく、80重量%程度以上用いることがより好ましい。

(B) 平均粒子径30～60μmのメラミン系難燃剤

15 本発明では、難燃剤として、平均粒子径が30～60μm程度のメラミン系難燃剤を用いる。

メラミン系難燃剤は直接炎を自消させる効果は小さいが、分解する際に熱を吸収し、発泡体の燃焼ロスを防ぐ作用を有する。従って、メラミン系難燃剤を難燃剤として用いると、燃焼ロスを評価するBS試験において良好な結果が得られる。

20 平均粒子径が30～60μm程度のメラミン系難燃剤を用い、且つこれを後述の(C)成分である添加型リン含有難燃剤と組み合わせることにより、ポリオール成分として前記汎用ポリエーテルポリオールを用いる場合であっても、発泡体に要求される他の物性（例えば、伸び、引っ張り強度など）を損なうことなく、難燃性に優れた発泡体を得ることができる。平均粒子径が60μmを越えるものや30μm未満のものは、得られる発泡体に充分な難燃性を付与することができない。

メラミン系難燃剤の平均粒子径は、40～50μm程度がより好ましい。

尚、本明細書において、メラミン系難燃剤の平均粒子径は、以下のように算出される値である：メラミン系難燃剤を、JIS規格Z8801に準じた細粒標準網ふるい（公称目開き32μm、45μm、53μm、63μm、75μm、90μm、10

$6\text{ }\mu\text{m}$) で分離する。ふるいを通過したメラミン系難燃剤の重量を計量し、累積重量(%)を求める。横軸を粒子径(μm)としそして縦軸を累積重量(%)とする、粒度分布図を作成する。この粒度分布図において、累積重量(%)が50%となる粒子径を、メラミン系難燃剤の平均粒子径とする。

- 5 メラミン系難燃剤としては、難燃剤として公知のものを用いることができる。例えば、メラミン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、メラミン樹脂、塩素化メラミン等が挙げられる。これらのメラミン系難燃剤は、一種単独または二種以上混合して用いることができる。本発明では特にメラミンが好ましい。
- 10 前記メラミン系難燃剤の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して3~50重量部程度、好ましくは5~40重量部程度、より好ましくは10~30重量部程度である。メラミン系難燃剤の使用量が少なすぎると難燃効果が不足し、多すぎると得られる発泡体の機械的物性が低下するので好ましくない。

(C) 添加型リン含有難燃剤

- 15 本発明ポリウレタン発泡体用組成物には、添加型リン含有難燃剤を配合することが必要である。このような特定の難燃剤を上述の(B)成分である特定粒径のメラミン系難燃剤と組み合わせることにより、メラミン系難燃剤を多量に用いることなく、難燃性に優れた発泡体を得ることができる。

- 20 添加型リン含有難燃剤は、反応性の官能基を含まないリン含有化合物からなる難燃剤である。このような難燃剤としては、例えば、反応性の官能基を含まないハロゲン含有有機リン化合物、そのオリゴマー、反応性の官能基を含まない非ハロゲン有機リン化合物、そのオリゴマー等が挙げられる。

- 25 ハロゲン含有有機リン化合物及びそのオリゴマーとしては、モノマータイプ又はオリゴマータイプのハロゲン化ホスフェート、ハロゲン化ホスホネート等が挙げられる。具体的には、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、モノプロモネオペンチルジ(クロロプロピル)ホスフェート、ジ(モノプロモネオペンチル)クロロプロピルホスフェート、モノプロモネオペンチルジ(クロロエチル)ホスフェート、ジ(モノプロモネオペンチル)クロロエチルホスフェート、ファ

イアマスターLV-T23P〔トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、グレートレーク社製、商品名〕などのモノマータイプのリン酸エステル；アンチブレーズ78〔塩素化ポリホスホネート、商品名、A&W社製〕などのオリゴマータイプのホスホン酸エステル；サーモリン101〔テトラキス(2-クロロエチル)エチレンジホスフェート、オーリン社製、商品名〕、フォースガード2XC20〔テトラキス(2-クロロエチル)-2,2-ビス(クロロメチル)プロピレンジホスフェート、モンサント社製、商品名〕、CR-504L〔含ハロゲンホスフェートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-505〔含ハロゲンホスフェートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-570〔含ハロゲンホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-509〔含ハロゲンホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-530〔含ハロゲンホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕等のオリゴマータイプの有機リン化合物が挙げられる。

また、非ハロゲン有機磷化合物及びそのオリゴマーとしては、具体的には、トリフェニルホスフェート、ナフチルジフェニルホスフェート、ジナフチルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート等のモノマータイプのリン酸エステル；レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシンビス(ビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート)、ハイドロキノンビス(ビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート)、ビフェノールビス(ビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート)等のオリゴマータイプのリン酸エステル等が挙げられる。

このように、本発明では、添加型リン含有難燃剤の中でも、上記に例示したようなリン酸エステル及びホスホン酸エステルを好ましく用いることができ、特にリン酸エステル(添加型リン酸エステル難燃剤)が好ましく用いられる。

- また、本発明の添加型リン含有難燃剤としては、上記に例示した化合物の中でも、分子量（難燃剤がオリゴマーの場合は、数平均分子量）が350～600程度のものが好ましい。（数平均）分子量が350以上であると、形成される発泡体の耐熱老化性に優れ、経時変化による難燃性の低下が現れにくい。また、発泡体に熱が加わった場合、熱による難燃剤の飛散が起こりにくい。（数平均）分子量が600以下であると、可塑効果をあまり示さないので、得られる発泡体が燃焼時に融解する現象が起きにくくなる。従って、発泡体の減量を評価する難燃テスト(BS、CAL のスモルダー)で特に優れた結果を示すことが可能となる。また、可塑効果をあまり示さないので、得られる発泡体では充分な硬度が得られる。
- 分子量が350～600程度の添加型リン含有難燃剤の具体例としては、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、モノプロモネオペンチルジ（クロロプロピル）ホスフェート、ジ（モノプロモネオペンチル）クロロプロピルホスフェート、モノプロモネオペンチルジ（クロロエチル）ホスフェート、ジ（モノプロモネオペンチル）クロロエチルホスフェート、CR-530、CR-504L、CR-505、CR-570等があげられる。

添加型リン含有難燃剤の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して、通常5～35重量部程度、好ましくは8～30重量部程度、より好ましくは10～25重量部程度である。添加型リン含有難燃剤の使用量が少なすぎる場合には得られる発泡体の難燃性が不十分であり、多すぎる場合には得られる発泡体の機械的物性が損なわれる。

(D) 触媒

触媒としては、ポリウレタン発泡体用の触媒として公知の化合物を特に制限なく使用でき、アミン触媒、金属触媒等を例示できる。

アミン触媒としては、例えば、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルホリン、DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン) 等の添加型アミン触媒；ジエタノールアミン、ジメチルアミノヘキサノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリメチルアミノエチルエタノールアミン等の1分子中に水酸基を1個以上含有するアミン化合物、4級アンモニウム

塩類等の反応型アミン触媒等を用いることができる。これらの中でも、ジエタノールアミンを他のアミン触媒と組み合わせて使用するのが好ましい。

金属触媒については、錫、銅、鉛、亜鉛、コバルト、ニッケル、カリウム等の各種金属を含む有機金属化合物が代表的なものであり、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム等を用いることができる。これらの中でも、特に、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等の錫触媒が良好な触媒活性を示す。

触媒としては、上記したアミン触媒、金属触媒等の公知の触媒を1種単独又は2種類以上混合して用いることができ、その使用量は、触媒全体の量として、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.01~2重量部程度である。

より具体的には、アミン触媒の使用量は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.01~1重量部程度、好ましくは0.03~0.5重量部程度の範囲とすればよい。

金属触媒の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して0.01~1重量部程度、特に0.05~0.5程度の範囲とすることが好ましい。

通常、上記した配合量の範囲内で、アミン触媒と金属触媒とを併用することによって、樹脂化反応と発泡反応をバランス良く進行させることができる。

(E) 発泡剤

本発明のポリウレタン発泡体用組成物では、発泡剤については、要求される発泡体の各種物性等を考慮して、従来から軟質ポリウレタン発泡体用組成物で用いられている公知の発泡剤成分を適宜選択して用いればよい。

この様な発泡剤としては、水が代表的なものであり、その他、塩化メチレン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ジメチルエーテル、アセトン、二酸化炭素等を用いることができる。

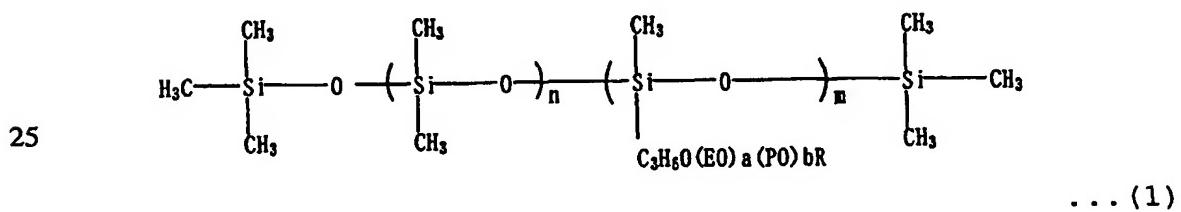
これらの発泡剤は、公知の使用方法に従って、要求される発泡体の密度やその他の物性等に応じて、一種単独で又は二種以上混合して用いることができる。

発泡剤の使用量についても、特に限定的ではないが、通常、ポリオール成分100重量部に対して0.1~10重量部程度、好ましくは1~8重量部程度の範囲から適宜選択すればよい。

(F) シリコーン整泡剤

本発明組成物では、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いる。シリコーン整泡剤を配合することによって、原料成分の混合乳化、巻き込みガスの分散等が容易になり、更に、泡の合一防止、セル膜の安定化等の効果が奏される。その結果、
5 良好な特性の発泡体が得られる。

シリコーン整泡剤としては、通常、ジメチルシロキサンとポリエーテルのブロック共重合体が用いられており、直鎖型、枝分かれ型、ペンダント型等の各種の形態のものを用いることができる。特に、枝分かれ型、ペンダント型等の共重合体が多く用いられている。本発明では、このような公知のシリコーン整泡剤を用
10 いることにより、良好な特性と優れた難燃性を有する発泡体を得ることができる。特に、上記したメラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤とシリコーン整泡剤とを組み合わせることにより、優れた難燃性を有する発泡体を得ることができる。
シリコーン整泡剤としては、低活性シリコーンを用いるのが好ましい。低活性シリコーンは、活性を低下させるために珪素の含有量を減少させたものである。
15 低活性シリコーンの表面張力は、25℃で20.5～22mN/m程度であることが好ましく、20.9～21.7mN/m程度であることがさらに好ましい。また、低活性シリコーンの珪素原子含有量は、4.7重量%以下程度が好ましく、4.5重量%以下程度がより好ましい。珪素原子含有量の下限は、特に限定されるものではないが、通常、2重量%程度である。
20 低活性シリコーンとしては、一般式(1)



[式中、mとnはそれぞれ1以上の整数であり、mとnの合計は20～150で
あり、 $(m/m+n) = 1/20 \sim 1/5$ である。aとbはそれぞれ1以上の整
数であり、aとbの合計は20～60であり、 $a/b = 2/3 \sim 3/2$ である。
EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイド、Rは、水素原子、炭素数
5 1～4のアルキル基または $R'CO-$ (R'は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル
基を示す)を示す。]で表される化合物であって、

前記の表面張力及び珪素原子含有量の条件を満たすような化合物が挙げられる。

一般式(1)中、mとnは、それぞれ1以上の整数であり、mとnの合計は2
0～150程度であり、20～130程度が好ましい。また、 $(m/m+n) =$
10 $1/20 \sim 1/5$ 程度であり、好ましくは、 $1/20 \sim 1/6$ 程度である。aと
bは、それぞれ1以上の整数であり、aとbの合計は20～60程度であり、2
0～50程度が好ましい。

また、一般式(1)中、Rは水素原子、炭素数1～4程度のアルキル基又は $R'CO-$
(R'は、水素原子又は炭素数1～4程度のアルキル基を示す。)を示す。炭素数
15 1～4程度のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピ
ル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の炭素数1～4程度
の直鎖又は分岐状のアルキル基が挙げられる。 $R'CO-$ で表される基としては、ホル
ミル基、アセチル基などの炭素数1～4程度のアシル基が挙げられる。

一般式(1)で表される化合物において、主鎖に存在する2つの繰返し単位は、
20 ランダム状、又はブロック状であってよい。また、側鎖に存在する繰返し単位で
あるエチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)も、ランダム
状、又はブロック状であってよい。

低活性シリコーンとしては、F-242T【商品名、信越化学工業(株)製】、
L-5770【商品名、Crompton(株)製】、L-620【商品名、ウ
25 イトコ(株)製】等が例示できる。

シリコーン整泡剤の使用量は、通常、ポリオール成分100重量部に対して通
常0.1～3重量部程度、特に0.5～2重量部程度とすることが好ましい。一方、整泡剤の使用量が余りに少ないと整泡効果がなく、良好な物性の発泡体が得
られない。また、整泡剤の使用量が過剰であっても一定以上の効果は得られず、

コストが高くなるだけである。

(G) ポリイソシアネート成分

ポリイソシアネート成分としては、従来からポリウレタン発泡体用組成物に配合されているイソシアネート基を2個以上有する各種ポリイソシアネート化合物を用いることができる。この様なポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等を用いることができる。更に、これらのポリイソシアネートの2種以上の混合物、これらのポリイソシアネートを変性して得られる変性ポリイソシアネート等も用いることができる。これらのポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（クルドMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートの変性物、例えば、カルボジイミド変性物、ビュウレット変性物、2量体、3量体等を用いることができる。

さらにこれらのポリイソシアネートと活性水素含有化合物とから得られる末端イソシアネート基プレポリマー等も用いることができる。

本発明では、特に、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の異性体を持つトリレンジイソシアネートを単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

ポリイソシアネート成分の使用量については、通常、イソシアネートインデックスが90～120程度となる量とすればよく、95～115程度となる量とすることが好ましく、100～110程度となる量とすることがより好ましい。

本明細書では、イソシアネートインデックスは、ポリオール成分、水などの活性水素含有化合物に含まれる活性水素基のモル数に対する、ポリイソシアネート成分に含まれるイソシアネート基のモル数のパーセンテージを意味する。

その他の成分

本発明のポリウレタン発泡体用組成物には、必要に応じて、形成される発泡体に対して悪影響を及ぼさない範囲内で、添加剤として、前記メラミン系難燃剤及

び添加型リン含有難燃剤以外の難燃剤、酸化防止剤、減粘剤、充填剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、架橋剤、加水分解防止剤等を配合することができる。これらの添加剤の種類及び添加量については特に限定はなく、公知の添加剤を、通常の使用量の範囲において使用できる。

- 5 前記メラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤としては、ベンゾグアナミン、尿素、ポリリン酸アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム等の窒素含有化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛のような金属化合物などが挙げられる。これらの難燃剤は、ポリウレタン発泡体用組成物の発泡性等を妨げないような範囲、通常、ポリオール成分100重量部に対して
10 通常5重量部以下の範囲で添加することができる。

- 前記メラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤として、反応性の官能基を有するリン酸エステル、即ち反応型リン酸エステル難燃剤を添加しても良い。この様なリン酸エステルとしては、ジフェニルハイドロキノンホスフェート、ジフェニルビスフェノールAホスフェート、ジキシリルハイドロキノンホスフェート、ジキシリルビスフェノールAホスフェート、ペントエリスリトールホスフェート、D-600（商品名、大八化学工業（株）製）、Exolit O P-550（商品名、クラリアント（株）製）、Fyrol-PNX（商品名、アクゾ（株）製）等のモノマーイタイプのリン酸エステル等を例示できる。

- 反応型リン酸エステル難燃剤を用いる場合の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して15重量部程度以下とすることが好ましく、0.01～10重量部程度とすることがより好ましい。

- 酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペントエリスリトールジホスファイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,4-ジフェニレンホスホナイト等の三価のリン含有化合物のようなリン化合物；ヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、オクチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン等のヒドロキノン化合物等が挙げられる。

減粘剤としては、例えば、フタル酸エステル、二塩基性脂肪酸エステル、トリ

メリット酸エステル、グリセリンエステルなどが挙げられる。

充填剤としては、例えば、マイカ、タルク又はアルミナ等の無機充填剤が挙げられる。

帯電防止剤としては、例えば、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤など
5 が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、サリチレート化合物、
ベンゾトリアゾール化合物などが挙げられる。

滑剤としては、例えば、脂肪酸化合物、脂肪族アミド化合物、エステル化合物、
アルコール化合物などが挙げられる。

10 2. 発泡体の製造方法

本発明のポリウレタン発泡体用組成物は、通常実施されている方法によってポリウレタン発泡体とすることができます。例えば、ポリオール成分、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤等をポリイソシアネート成分と同時に混合して反応させて発泡させるワンショット法、ポリオール成分の一部をポリイソシアネート成分の全量と
15 予め反応させ、生成したプレポリマーに他の成分を混合して反応させるプレポリマー法等によってポリウレタン発泡体を得ることができる。これらの方では、通常、触媒は予めポリオール成分と攪拌混合し、均一溶液又は均一分散液として使用される。発泡体を得た後、必要に応じて40～120℃程度にて硬化させることができる。

20

3. ポリウレタン発泡体

本発明の難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物によれば、難燃性に優れた軟質ポリウレタン発泡体が得られる。該発泡体は、ポリウレタンフォームの密度が低い場合（例えば、25kg/m³程度）であっても、例えば英國のB S 5852
25 等の難燃規制を満足するような充分な難燃性を示す。このような発泡体の嵩密度は、通常、25～50kg/m³程度、より好ましくは25～35kg/m³程度である。

以上の通り、本発明によれば、特定の平均粒子径のメラミン系難燃剤と添加型

5 リン含有難燃剤を組み合わせることにより、汎用ポリエーテルポリオールをポリオールとして用いた場合であっても、優れた難燃性を有するポリウレタン発泡体を得ることができる。さらに、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いることにより、より優れた難燃性を有するポリウレタン発泡体を得ることができる。本発明の発泡体は、汎用ポリエーテルポリオールを用いているにもかかわらず、難燃性に優れており、例えば、B S 5 8 5 2に規定された厳しい規格をクリアーすることもできる。

発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明を実施例及び比較例並びに試験例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、%は重量%を指し、部は重量部を指す。

実施例1～4及び比較例1～8

表1～表3に記載した配合に基づき、下記のワンショット法により軟質ポリウレタン発泡体を製造した。

15 ポリイソシアネート成分以外の成分を、所定の割合で配合し、回転数3000 rpmの攪拌機で1分間攪拌して均一に混和した。次いで、ポリイソシアネートを加えてさらに回転数3000 rpmで5～7秒間攪拌後、内容物を断面が正方形のポール箱に手早く注いだ。直ちに発泡が起り、数分後に最大容積に達した。これをさらに15分間80℃の炉内で硬化させた。得られた発泡体は白色・軟質で気泡型セル組織を有するものであった。

20 表1～表3に記載した各記号は、下記の成分を示す。

(1) ポリオール成分

MN-3050

25 3官能のプロピレン系ポリエーテルポリオール（数平均分子量3000、水酸基価：56.0 mg KOH/g）（三井武田ケミカル社製、商品名：MN-3050 ONE）

(2) メラミン系難燃剤

メラミンA 平均粒子径4.5 μmのメラミン（日産化学工業(株)製）

メラミンB 平均粒子径1.2 μmのメラミン（三菱化学工業社(株)製）

メラミンC 平均粒子径8.5 μmのメラミン

(3) 添加型リン含有難燃剤

① D-660

5 (含ハロゲンホスフェートオリゴマーエステルを含むリン酸エステルの
混合物 大八化学工業株式会社製、商品名：ダイガード660)

② D-520

(含ハロゲンホスフェートオリゴマーエステルを含むリン酸エステルの
混合物 大八化学工業株式会社製、商品名：ダイガード520)

(4) 触媒

10 ① DABCO 33 LV

アミン触媒；トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液
(三共エアプロダクト(株)製、商品名：DABCO 33 LV)

② A-1

15 アミン触媒：ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテルの70%プロ
ピレングリコール溶液
(Crompton社製、商品名：A-1)

③ ジエタノールアミン

④ T-9

オクチル酸錫 (三共エアプロダクト(株)製、商品名：T-9)

20 (5) 発泡剤

水

(6) シリコーン整泡剤

L-620

25 (表面張力：21.1 mN/m、珪素原子含有量：4.0重量%、ウイト
コ社製、商品名：L-620)

(7) ポリイソシアネート成分

コスマネートT-80

トリレンジイソシアネート (2,4-/2,6-異性体比=80/20)
(三井武田ケミカル株式会社製、商品名：コスマネートT-80)

上記した方法において、ライズタイム（発泡が止まるまでの時間、秒）を測定した。また、上記した方法で得られたポリウレタン発泡体から試料を切り取り、下記の試験方法によって物性を測定した。結果をポリウレタン発泡体用組成物の
5 配合成分とその割合と共に下記表1～3に示す。

(1) 密度 (kg/cm³)

JIS K-7222に準じて測定した。

(2) 通気度 (m¹/cm²/sec)

JIS L-1004に準じて測定した。

10 (3) 燃焼試験

①BS試験

英國工業規格 (BS) 第5852号に準じて測定した。

・試験片 : 450mm×450mm×75mm (2枚)

450mm×300mm×75mm (2枚)

15 ・試験数 : n = 2

・試験方法 :

いす型のフレームに難燃性の生地を巻いたフォーム (試料) を設置し、その上に綿を付けた木枠を置く。次いで、プロパン-2-オール 1.4ml を木枠の布に染みこませ火を点け、10分間放置し、燃焼口
20 及び自己消化性を評価する。

・合格基準 :

燃焼ロス : 60g以下

燃焼時間 : 10分以内

25 ②CAL試験 a) (縦型燃焼試験)

カリフォルニア工業規格 (CAL) 第117号に準じて測定した。

CAL117 Section A Part I (縦型燃焼試験)

・試験片サイズ : 305mm×75mm×13mm

・エージング処理 : 104°C×24h

・試験片数 : 常温処理 5枚
 エージング処理 5枚 計10枚

・炎の長さ : 3.8mm

・試験方法 :

5 試験片を縦に吊り下げ、12秒間バーナーで燃焼させる。12秒後にバーナーを離した後の燃焼時間及び燃焼距離を測定する(燃焼時間には燃焼で溶融し滴下したフォームの燃焼時間も含まれる)。常温処理試料を5枚及びエージング処理試料を5枚ずつ行い、平均を取る。

10 ・合格基準 :

最大燃焼距離 : 196mm以下
 平均燃焼距離 : 147mm以下
 最大燃焼時間 : 10秒以内
 平均燃焼時間 : 5秒以内

15

③CAL試験 b) (スモルダー試験)

カリフォルニア工業規格(CAL)第117号に準じて測定した。

Section D, Part II

・試験片 : 203mm×184mm×51mm

20

 203mm×102mm×51mm

・試験数 : n = 3

・試験方法 :

いす型の木枠に試料を布と一緒にセットし、次いで、火の着いたタバコを中心静置し、布をかぶせる。燃焼が終了した時点で、その試料の残存率を計る。

25

・合格基準 :

試験を3回行い、それぞれの試験片の残存率が80%以上で合格とする。

<表1>

| | | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------------------------|----------------------|------------------|------|------|
| 5 10 15 20 | ポリオール成分 MN-3050 | 100 | 100 | 100 |
| | メラミン A (平均粒子径 45 μm) | 25 | - | - |
| | メラミン B (平均粒子径 12 μm) | - | 25 | - |
| | メラミン C (平均粒子径 85 μm) | - | - | 25 |
| | 添加型リン含有難燃剤 D-660 | 20 | 20 | 20 |
| | 触媒 DABCO 33 LV | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | A-1 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| | ジエタノールアミン | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| | T-9 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 発泡剤 水 | | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| シリコーン整泡剤 L-620 | | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| ポリイソシアネート成分 コスモネット T-80 | | 56.2 | 56.2 | 56.2 |
| 物性 | | ライズタイム (秒) | 85 | 86 |
| | | 密度 (kg/cm³) | 28.6 | 29.0 |
| | | 通気度 (ml/cm²/sec) | 120 | 149 |
| BS試験 燃焼ロス(g) | | 35.0 | Burn | Burn |
| | | 燃焼時間(sec) | 195 | 206 |
| | | 判定 | 合格 | 不合格 |

* 実施例1及び比較例1~2の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも105であった。

表1から明らかなように、平均粒子径 45 μm のメラミンと添加型リン含有難燃剤とを難燃剤として含む実施例1の組成物によれば、得られた発泡体は優れた難燃性を有するものとなり、BS試験における燃焼ロスと燃焼時間の基準と共に満足できた。

<表2>

| | | 実施例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| 5 10 15 20 | ポリオール成分 MN-3050 | 100 | 100 | 100 |
| | メラミンA (平均粒子径 45 μm) | 10 | - | - |
| | メラミンB (平均粒子径 12 μm) | - | 10 | - |
| | メラミンC (平均粒子径 85 μm) | - | - | 10 |
| | 添加型リン含有難燃剤 D-520 | 14 | 14 | 14 |
| | 触媒 DABCO 33 LV | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | A-1 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | T-9 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | 発泡剤 水 | 3.9 | 3.9 | 3.9 |
| 物性 | シリコーン整泡剤 L-620 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | ポリイソシアネート成分 コスモネートT-80 | 49.0 | 49.0 | 49.0 |
| | ライズタイム (秒) | 84 | 83 | 81 |
| | 密度 (kg/cm³) | 27.5 | 27.6 | 27.6 |
| | 通気度 (ml/cm²/s ec) | 120.0 | 125.0 | 130.0 |
| | CAL 試験 a) (縦型燃焼試験) | | | |
| | 平均燃焼距離 (mm) | 78.2 | 87.6 | 99.3 |
| | 平均燃焼時間 (sec) | 0.0 | 0.6 | 0.4 |
| | 最大燃焼距離 (mm) | 89.0 | 112.0 | 117.4 |
| | 最大燃焼時間 (sec) | 0.0 | 1.0 | 1.0 |

* 実施例 2 及び比較例 3~4 の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも 105 であった。

表2から明らかなように、平均粒子径 45 μm のメラミンと添加型リン含有難燃剤とを難燃剤として含む実施例 2 の組成物によれば、得られた発泡体は優れた難燃性を有するものとなり、CAL 試験 a) (縦型燃焼試験) における平均燃焼距離、平均燃焼時間、最大燃焼距離及び最大燃焼時間の基準を満足できた。

<表3>

| | | 実施例 | | 比較例 | | | |
|---------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 5 10 15 20 | ポリオール成分 MN-3050 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | メラミンA(平均粒子径45μm) | 5 | 10 | - | - | - | - |
| | メラミンB(平均粒子径12μm) | - | - | 5 | 10 | - | - |
| | メラミンC(平均粒子径85μm) | - | - | - | - | 5 | 10 |
| | 添加型リン含有難燃剤 D-520 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| | 触媒 DABCO33LV | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | A-1 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | T-9 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | 発泡剤 水 | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 3.9 |
| 物性 | シリコーン整泡剤 L-620 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | ポリイソシアネート成分 コスモネートT-80 | 49.0 | 49.0 | 49.0 | 49.0 | 49.0 | 49.0 |
| | ライズタイム(秒) | 83 | 92 | 89 | 93 | 86 | 94 |
| | 密度(kg/cm³) | 27.6 | 28.7 | 27.7 | 28.8 | 27.8 | 28.6 |
| | 通気度(ml/cm²/s ec) | 110 | 110 | 116 | 92 | 109 | 112 |
| CAL試験 b) (スモルダー試験) | 残存率(%) | 86.9 | 96.9 | 77.2 | 79.6 | 75.6 | 79.1 |
| | 判定 | 合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| | | | | | | | |

* 実施例3～4及び比較例5～8の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも105であった。

25 表3から明らかなように、平均粒子径45μmのメラミンと添加型リン含有難燃剤とを難燃剤として含む実施例3及び4の組成物によれば、得られた発泡体は優れた難燃性を有するものとなり、CAL試験b) (スモルダー試験)における残存率の基準を満足できた。

請 求 の 範 囲

1.

(A) 2個以上の水酸基を有する数平均分子量2000～5000のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分100重量部、

5 (B) 平均粒子径30～60μmのメラミン系難燃剤3～50重量部、

(C) 添加型リン含有難燃剤5～35重量部、

(D) 触媒0.01～2重量部、

(E) 発泡剤0.1～10重量部、

(F) シリコーン整泡剤0.1～3重量部、並びに

10 (G) イソシアネートインデックスが90～120となる量のポリイソシアネート成分

を含有する難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物。

2. ポリオール成分中のポリエーテルポリオール量が全ポリオール成分量を基準として70重量%以上である、請求項1に記載の組成物。

15 3. メラミン系難燃剤が、メラミン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、メラミン樹脂及び塩素化メラミンからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の組成物。

4. シリコーン整泡剤の表面張力が25℃で20.5～22mN/mであり、該シリコーン整泡剤の珪素原子含有量が4.7重量%以下である請求項1に記載の組成物。

5. 添加型リン含有難燃剤の分子量が350～600である請求項1に記載の組成物。

6. 請求項1に記載の組成物により形成された、嵩密度が25～50kg/m³である難燃性軟質ポリウレタン発泡体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08G18/48, C08L75/08, C08K5/3492, C08K5/521// (C08G18/48, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08G18/00-18/87, C08L75/04-75/16, C08K5/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 4-246430 A (Recticel), 02 September, 1992 (02.09.92), Full text & CA 2049805 A & EP 482682 A1 & BE 1004588 A & US 5194453 A & AT 160365 T & DE 69128233 D | 1-6 |
| X | JP 4-117417 A (BASF AG.), 17 April, 1992 (17.04.92), Full text & CA 2031910 A & EP 433878 A2 & DE 3942330 A & AT 112297 T & DK 433878 T & ES 2059974 T & US 5420170 A | 1-6 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2-86635 A (BASF AG.), 27 March, 1990 (27.03.90), Full text & EP 351614 A2 & DE 3824354 A & US 4972002 A & CA 1328560 A & AT 113303 T & ES 2063078 T | 1-6 |
| X | JP 53-14799 A (Bayer AG.), 09 February, 1978 (09.02.78), Full text & BE 857051 A & FR 2359162 A & ES 460965 A & DE 2633457 A & US 4096101 A & GB 1555603 A | 1-6 |
| X | JP 51-122193 A (Bayer AG.), 26 October, 1976 (26.10.76), Full text & AU 1243276 A & SE 7603895 A & BE 840340 A & NL 7603414 A & BR 7602003 A & DE 2514633 A & FR 2306226 A & ES 446640 A & GB 1506341 A & US 4122049 A | 1-6 |
| Y | JP 11-501977 A (OSI Specialities, Inc.), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text & WO 97/23553 A1 & CA 2212814 A & CN 1181769 A & US 5773484 A & US 37711 E & DE 69626800 T | 1-6 |

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C08G18/48, C08L75/08, C08K5/3492, C08K5/521//
(C08G18/48, C08G101:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C08G18/00-18/87, C08L75/04-75/16, C08K5/00-5/59

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 4-246430 A (レクティセル), 1992.09.02, 全文 &CA 2049805 A &EP 482682 A1 &BE 1004588 A &US 5194453 A &AT 160365 T &DE 69128233 D | 1-6 |
| X | JP 4-117417 A (ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシヤフト), 1992.04.17, 全文 &CA 2031910 A &EP 433878 A2 &DE 3942330 A &AT 112297 T | 1-6 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大熊 幸治

4 J 9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C(続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|--------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| X | &DK 433878 T &ES 2059974 T &US 5420170 A | |
| X | JP 2-86635 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼル シヤフト), 1990. 03. 27, 全文 &EP 351614 A2 &DE 3824354 A &US 4972002 A &CA 1328560 A &AT 113303 T &ES 2063078 T | 1-6 |
| X | JP 53-14799 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフ ト), 1978. 02. 09, 全文 &BE 857051 A &FR 2359162 A &ES 460965 A &DE 2633457 A &US 4096101 A &GB 1555603 A | 1-6 |
| X | JP 51-122193 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤ フト), 1976. 10. 26, 全文 &AU 1243276 A &SE 7603895 A &BE 840340 A &NL 7603414 A &BR 7602003 A &DE 2514633 A &FR 2306226 A &ES 446640 A &GB 1506341 A &US 4122049 A | 1-6 |
| Y | JP 11-501977 A (オーエスアイ スペシャルティー ズ インコーポレイテッド), 1999. 02. 16, 全文 &WO 97/23553 A1 &CA 2212814 A &CN 1181769 A &US 5773484 A &US 37711 E &DE 69626800 T | 1-6 |